

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-218524

(43)Date of publication of application : 10.08.1992

(51)Int.Cl.

C08G 59/62  
C08G 59/68  
C08K 3/08  
C08K 5/54  
C08L 63/00  
H01B 1/22  
H01G 9/05  
H01L 21/52

(21)Application number : 03-083736

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 16.04.1991

(72)Inventor : YAMAZAKI MITSUO  
ICHIMURA NOBUO  
MIYAMOTO YASUO  
FUJITA KIMIHIDE  
KAWASUMI MASAO

(30)Priority

Priority number : 02112131    Priority date : 27.04.1990    Priority country : JP

**(54) PRODUCTION OF ELECTRICALLY CONDUCTIVE RESIN PASTE AND SEMICONDUCTOR DEVICE****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain the subject paste, composed of a specific composition, capable of providing an in-line joining process and remarkably reducing cost of semiconductor devices, since LSI, etc., can be joined to supporting members in a short time without deteriorating bonding strength in heating.

**CONSTITUTION:** The objective paste containing (A) a mixed epoxy resin of phenol novolak type epoxy resin and an epi.bis type epoxy resin, (B) a phenol novolak resin and/or a phenolic aralkyl resin which are a main curing agent for the component (A), (C) an organic borate (e.g. tetraphenylphosphonium.tetraphenylborate) which is a curing accelerator, (D) a diluent containing a silane compound (e.g.  $\gamma$ -glycidoxypropyltrimethoxysilane) having one glycidyl group and (E) electrically conductive metallic powder (preferably silver powder). The aforementioned paste is obtained by mixing, e.g. the components (A) and (B) with the component (D), then adding the components (C) and (E) to the resultant varnish and kneading the prepared mixture.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

**This Page Blank (uspto)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-218524

(43) 公開日 平成4年(1992)8月10日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 59/62	N J R	8416-4 J		
59/68	N K L	8416-4 J		
C 0 8 K 3/08	N K U	7167-4 J		
5/54	N L C	7167-4 J		
C 0 8 L 63/00	N J S	8416-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平3-83736	(71) 出願人	000004455 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(22) 出願日	平成3年(1991)4月16日	(72) 発明者	山崎 充夫 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内
(31) 優先権主張番号	特願平2-112131	(72) 発明者	市村 信雄 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内
(32) 優先日	平2(1990)4月27日	(72) 発明者	宮本 泰雄 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 若林 邦彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性樹脂ペーストおよび半導体装置の製造法

(57) 【要約】

【構成】 (A) フェノールノボラック型エポキシ樹脂およびエビ・ビス型エポキシ樹脂からなる混合エポキシ樹脂、

(B) フェノールノボラック樹脂および/またはフェノールアラルキル樹脂、

(C) 有機ボレート塩、

(D) グリシジル基を1個有するシラン化合物を少なくとも1成分として含む希釈剤ならびに

(E) 導電性金属粉を含有してなる導電性樹脂ペースト。

【効果】 本発明の導電性樹脂ペーストによれば、200～350℃の熱時接着強さを低下させずに短時間でI C、L S I等の半導体素子を、リードフレーム等への支持部材に接合することができるため、接合工程のインライン化が可能となり、半導体装置の大幅なコスト低減を図ることができる。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) フェノールノボラック型エポキシ樹脂およびエビ・ビス型エポキシ樹脂からなる混合エポキシ樹脂、

(B) フェノールノボラック樹脂および/またはフェノールアラキル樹脂、

(C) 有機ボレート塩、

(D) グリシジル基を1個有するシラン化合物を少なくとも1成分として含む希釈剤ならびに

(E) 導電性金属粉を含有してなる導電性樹脂ペースト。 10

【請求項2】 請求項1記載の導電性樹脂ペーストを用いて半導体素子を支持部材に接合させる半導体装置の製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は導電性樹脂ペースト、さらに詳しくは半導体素子を支持部材に接合させるのに好適な導電性樹脂ペーストおよびこれを用いた半導体装置の製造法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、半導体素子をリードフレーム等の支持部材に接合させる方法として、(1) Au-Si 共晶法、(2) 半田法、(3) 樹脂ペースト法などが知られている。しかし、(1)の方法では金を用いるため、コスト高となり、また作業温度も約400℃と高い欠点がある。(2)の方法は(1)に較べると割安であるが、半導体素子裏面に金の薄膜を設ける必要があり、金の薄膜形成にコストがかかる等の欠点がある。(3)の方法は、エポキシ樹脂またはポリイミド樹脂のペースト中に銀粉をフィラーとして混合させた樹脂ペーストを用いるものであり、上記(1)および(2)の方法より安価な方法であり、また200℃以下の温度で使用できる等の利点があるため、現在ではこの樹脂ペースト法が主流となってきた。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、従来の樹脂ペーストは、150～200℃のオープンで1～2時間加熱して硬化する必要があるため、半導体組立工程のインライン化による合理化がしにくい欠点があった。また1分以内での硬化を可能にした場合には、シェルフライフが短く、接着強度、特に200～350℃に加熱したときの熱時接着強度が低く、またボイドの発生が多い等の問題があった。

【0004】 本発明の目的は、上記従来技術の問題点を解決し、200～350℃で加熱したときの接着強度および作業性に優れた導電性樹脂ペーストおよびこれを用いた半導体装置の製造法を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、(A) フェノールノボラック型エポキシ樹脂およびエビ・ビス型エポキシ樹脂からなる混合エポキシ樹脂、(B) フェノールノボラック樹脂および/またはフェノールアラキル樹脂、(C) 有機ボレート塩、(D) グリシジル基を1個有するシラン化合物を少なくとも1成分として含む希釈剤ならびに(E) 導電性金属粉を含有してなる導電性樹脂ペーストおよびこれを用いた半導体装置の製造法に関する。 50

2

【0006】 本発明に用いられる混合エポキシ樹脂(A)は、フェノールノボラック型エポキシ樹脂とエビ・ビス型エポキシ樹脂の混合物であり、これらの混合割合は、耐熱性および接着強度の点から、重量比(フェノールノボラック型エポキシ樹脂/エビ・ビス型エポキシ樹脂)で20/80～95/5の範囲が好ましい。

【0007】 フェノールノボラック型エポキシ樹脂は、フェノールノボラック樹脂またはクレゾールノボラック樹脂のグリシジルエーテルであり、例えばダウケミカル社製商品名DEN-438、東都化成社製商品名YDCN-701、702などが挙げられる。

【0008】 エビ・ビス型エポキシ樹脂は、ビスフェノールA、ビスフェノールAD、ビスフェノールF、ビスフェノールS、アルキル化ビスフェノールAまたはハロゲン化ビスフェノールAとエピクロロヒドリンとの縮合物であり、例えば油化シェルエポキシ社製商品名EP-828、EP-1001、EP-1004、東都化成社製商品名YDF-170、YDB-340、三井石油化学社製商品名R-710などが挙げられる。

【0009】 本発明に用いられるフェノールノボラック樹脂(B)はエポキシ樹脂の主硬化剤として用いられ、例えば明和化成社製商品名H-1、日立化成社製商品名Hp-607Nなどが挙げられる。本発明に用いられるフェノールアラキル樹脂は、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジメトキシ-p-キシレンとフェノールモノマをフリーデルクラフツ触媒で重縮合させて得られる樹脂であり、上記エポキシ樹脂の硬化剤として用いられる。この市販品としては三井東圧化学社製商品名XL-225、アルブライトアンドウィルソン社製商品名XYLOK-225などが挙げられる。フェノールノボラック樹脂および/またはフェノールアラキル樹脂(B)の配合量は、硬化性および硬化物特性の点から、混合エポキシ樹脂(A)のエポキシ基1当量に対してフェノールノボラック樹脂および/またはフェノールアラキル樹脂(B)の水酸基が0.6～1.5当量の範囲となるように用いるのが好ましい。

【0010】 本発明で用いられる有機ボレート塩(C)は硬化促進剤として用いられ、例えばテトラフェニルホスホニウム・テトラフェニルボレート塩(北興化学社製)、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7・テトラフェニルボレート塩(サンアプロ社製)、2-エチル-4-メチルイミダゾール・テトラフ

エニルボレート塩（北興化学社製）が挙げられる。有機ボレート塩（C）の配合量は、硬化性および保存安定性の点から、混合エポキシ樹脂（A）とフェノールノボラック樹脂および／またはフェノールアラルキル樹脂（B）の総量100重量部に対して0.1～30重量部とするのが好ましい。

【0011】本発明で用いられる希釈剤（D）は、その1成分としてグリシジル基を1個有するシラン化合物を含む。このシラン化合物としては、例えばγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（信越化学製 KBM-403）、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン（東芝シリコン製 TSL-8355）、γ-グリシドキシプロピルペンタメチルジシロキサン（東芝シリコン製 TSL-9905）、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン（チッソ製）、γ-グリシドキシプロピルジメチルエトキシシラン（チッソ製）、（γ-グリシドキシプロピル）-ビス（トリメチルシロキシ）メチルシラン（チッソ製）などが挙げられ、その含有量は、接着強度の点から、希釈剤（D）の総量に対して20～100重量%とするのが好ましい。

【0012】シラン化合物以外の希釈剤としては、例えばエチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、セロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、エチルカルビトール、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート、α-テルピネオールなどの沸点が100℃以上の有機溶剤、フェニルグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、p-（t-ブチル）フェニルグリシジルエーテル、p-（sec-ブチル）フェニルグリシジルエーテル、ブタンジオールジグリシジルエーテルなどの1分子中にエポキシ基を1～2個有する反応性希釈剤等が用いられる。

【0013】希釈剤（D）は、導電性樹脂ペーストの粘度を調整し、作業性を改善するために用いられるが、上記シラン化合物の使用によりカップリング効果を付与するとともに200～350℃における導電性樹脂ペースト硬化物の熱時接着強さを向上することができる。これらの希釈剤の配合量は、作業性および導電性樹脂ペーストの安定性の点から、混合エポキシ樹脂（A）とフェノールノボラック樹脂および／またはフェノールアラルキル樹脂（B）の総量100重量部に対して5～800重量部とするのが好ましい。

【0014】本発明に用いられる導電性金属粉（E）は、導電性樹脂ペーストに導電性を付与するものであり、銀、金、銅、ニッケル、鉄、ステンレスなどの導電性粉体が用いられる。例えば、銀粉としては徳力化学社製商品名TCG-1、金粉としては徳力化学社製商品名TA-1、銅粉としては福田金属箔粉社製商品名CE-115、ニッケル粉としてはインコ社製商品名Type-123、鉄粉としては福田金属箔粉社製商品名Fe-S-100、ステンレス粉としては福田金属箔粉社製商

品名SUS304Lがある。これらのうち耐酸化性および導電性の点から銀が好ましい。該導電性金属粉（E）の配合量は、混合エポキシ樹脂（A）およびフェノールノボラック樹脂および／またはフェノールアラルキル樹脂（B）の総量100重量部に対して100～1000重量部の範囲が好ましい。

【0015】本発明になる導電性樹脂ペーストには、シランカップリング剤、チタンカップリング剤等の接着力向上剤、ノニオン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤などの濡れ向上剤、シリコン油などの消泡剤を適宜加えることができる。

【0016】本発明になる導電性樹脂ペーストは、例えば、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、エビ・ビス型エポキシ樹脂およびフェノールノボラック樹脂および／またはフェノールアラルキル樹脂の所定量を一括または分割して希釈剤の所定量と混合し、必要に応じて加熱しながら混合、攪拌して溶解させ、得られたワニスの所定量と硬化促進剤、希釈剤、導電性金属粉および必要に応じて添加されるカップリング剤等の添加剤を一括または分割して加え、攪拌器、らいかい器、3本ロール、ボールミルなどの分散機を適宜組合わせて混練または溶解して作製することができる。

【0017】本発明になる導電性樹脂ペーストを用いて半導体素子を支持部材に接合させて半導体装置とされる。例えば、本発明になる導電性樹脂ペーストを支持部材に塗布し、この上に半導体素子を置いて圧着し加熱してこのペーストを硬化させて半導体素子を支持部材に接合させて半導体装置とする。

【0018】本発明になる導電性樹脂ペーストは、IC、LSI等の半導体素子のリードフレーム、セラミック配線板、ガラスエポキシ配線板等の支持部材への接合、タンタルコンデンサチップのリードフレームへの接合等の接合材料として好適である。

#### 【0019】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明する。実施例1～9および比較例1～4表1に示すそれぞれの組成のDEN-438、EP-1001、H-1、XL-225、KBM-403およびブチルセロソルブを100℃加熱下で溶解してワニスを調製し、このワニスとTCG-1をらいかい機で混練し、導電性樹脂ペーストを作製し、その特性を下記の方法で測定し、その結果を表1に示した。

#### 【0020】（1）導電性樹脂ペーストの粘度

東京計器社製のEHD型回転粘度計を用い、25℃における粘度を測定した。

#### （2）接着強さ

得られた導電性樹脂ペーストを銀メッキ付銅リードフレーム上に塗布した後、2mm×2mmのシリコンチップを乗せて圧着し、250℃に設定したヒートブロック上に30秒間放置して硬化させた。この硬化した試料の室

温での剪断接着強さおよび350℃での熱時剪断接着強さを、プッシュブルゲージ（アイコーエンジニアリング社製）を用いて測定した。

### (3) 粘度安定性

導電性樹脂ペーストを25℃で10日間放置したのちの粘度を測定し、この粘度が初期の粘度の0.8～1.2倍の範囲内にあるものを○で示し、範囲外のもの×で示した。また表1で使用した原料は次のとおりである。

DEN-438：フェノールノボラック型エポキシ樹脂  
（ダウケミカル社製商品名、エポキシ当量200）

EP-1001：エビ・ビス型エポキシ樹脂  
（油化シェルエポキシ社製商品名、エポキシ当量450）

XL-225：フェノールアララルキル樹脂  
（三井東圧化学社製商品名、水酸基当量185）

H-1：フェノールノボラック樹脂  
（明和化成社製商品名、水酸基当量106）

KBM-403：希釈剤  
（信越化学社製商品名、γ-グリシドキシプロピルトリ\*）

10

\*メトキシシラン）ブチルセロソルブ：希釈剤

（関東化学社製商品名、試薬特級）

TCG-1：導電性金属粉

（徳力化学社製、フレーク状銀粉）

TPP・TPB：硬化促進剤

（テトラフェニルホスホニウム・テトラフェニルボレート塩、北興化学社製）

2E4MZ・TPB：硬化促進剤

（2-エチル-4-メチルイミダゾール・テトラフェニルボレート塩、北興化学社製）

DBU・TPB：硬化促進剤

（1,8-ジアザビスクロ（5,4,0）ウンデセン-7・テトラフェニルボレート塩、サンアプロ社製）

2PZ-OK：硬化促進剤

（2-フェニルイミダゾール・イソシアヌール酸付加物、四国化成社製商品名）

【0021】

【表1】

表1

		実施例										比較例			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4
配 成 材 質	DEN-438	70	50	30	50	50	50	50	50	50	50	100	-	50	50
	EP-1001	30	50	50	50	50	50	50	50	50	50	-	100	50	50
	H-1	44	38	28	38	38	38	38	38	38	-	53	24	38	38
	XL-225	-	-	-	-	-	-	-	-	-	67	-	-	-	-
	KBM-403	130	130	130	130	130	20	60	90	60	140	115	-	130	-
	ブチルセロソルブ	-	-	-	-	-	110	76	40	100	-	-	130	-	-
	TPP・TPB	5	5	5	-	-	5	5	5	5	5	5	5	5	-
	2E4MZ・TPB	-	-	-	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	DBU・TPB	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2PZ-OK	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1
特 性	TCG-1	520	500	480	500	500	500	500	500	500	550	446	500	500	-
	粘度 (Poise)	950	900	950	900	900	820	850	800	700	1000	900	800	800	-
	乾燥強さ (kg/cm <sup>2</sup> )	4.4	4.9	4.0	4.5	4.6	2.7	3.5	4.0	4.0	3.6	3.5	1.5	4.5	-
	350℃	0.9	0.9	0.6	1.1	1.0	0.7	1.0	0.9	0.8	0.6	0.4	0.3	1.0	-
性 質	粘度安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×

【0022】表1から、フェノールノボラック型エポキシ樹脂とエビ・ビス型エポキシ樹脂を併用した実施例1～3は、これらのエポキシ樹脂を単独で用いた比較例1、2に比較して接着強さが高く、またグリシジル基を1個有する化合物（KBM-403）を添加しない比較例3では、350℃における接着強さが低く、さらに硬化促進剤としてイミダゾール類を用いた比較例4では、充分な接着強さは得られるが、粘度安定性に欠けることが示される。

### 【0023】

【発明の効果】本発明の導電性樹脂ペーストによれば、200～350℃の熱時接着強さを低下させずに短時間でIC、LSI等の半導体素子を、リードフレーム、セラミック配線板、ガラスエポキシ基板等への支持部材に接合することができるため、接合工程のインライン化が可能となり、半導体装置の大幅なコスト低減を図ることができる。

(5)

特開平4-218524

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 B 1/22		A 7244-5G		
H 0 1 G 9/05		G 7924-5E		
H 0 1 L 21/52		E 9055-4M		

(72)発明者 藤田 公英  
茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化  
成工業株式会社山崎工場内

(72)発明者 川澄 雅夫  
茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化  
成工業株式会社山崎工場内

***This Page Blank (uspto)***